

INFLUÊNCIA DO TEMPO DE SAPONIFICAÇÃO DE ÓLEOS AMAZÔNICOS NA FLOTABILIDADE DA APATITA

MEIRELES, A.C.¹, ALVES, A.S.², QUEIROZ, R.D.S.³, MESQUITA, R.M.⁴, PERES, A.E.C.⁵, COSTA, D.S.⁶

¹Graduando em Engenharia de Minas e Meio Ambiente - Universidade Federal do Pará.

anderson.meireles@maraba.ufpa.br

²Universidade Federal do Pará. arturalves@ufpa.br

³Universidade Federal do Pará. rajendraqueiroz@hotmail.com

³Universidade Federal do Pará. rinosmendes@hotmail.com

Universidade Federal de Minas Gerais. aecperes@demet.ufmg.br

³Faculdade de Engenharia de Minas e Meio Ambiente, Universidade Federal do Pará

Folha 17, Quadra 04, Lote Especial, Marabá, PA, 68505-080. denilson@ufpa.br

RESUMO

Algumas pesquisas apontam ser tecnicamente possível a utilização de sais de ácidos graxos, obtidos a partir de hidrólise alcalina (saponificação) de óleos vegetais, como reagentes coletores em flotação de minérios. No entanto, o que torna economicamente inviável a utilização industrial desses óleos é a necessidade de solubilizá-los em água por meio da reação de saponificação, a qual é feita em alta temperatura e sob tempo elevado de reação. Em razão disso, este trabalho está sendo proposto com vistas a avaliar a influência do tempo de saponificação de óleos obtidos da castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa*), da polpa de buriti (*Mauritia flexuosa*) e da semente de inajá (*Attalea maripa*), na flotabilidade do mineral apatita. A composição em ácidos graxos dos óleos vegetais foi obtida por cromatografia gasosa e a reação de hidrólise alcalina (saponificação) foi conduzida usando solução alcoólica de hidróxido de sódio em diferentes tempos (minutos): 7,5; 15; 30; 90. A eficiência do reagente coletor obtido (sal de ácido graxo) em cada tempo de saponificação foi avaliada a partir de testes de microflotação em tubo de Hallimond, utilizando-se apatita pura, com o emprego de extensor de altura para evitar o arraste hidrodinâmico excessivo. Os resultados de flotabilidade da apatita obtidos pelos óleos vegetais saponificados foram comparados com os resultados obtidos com oleato de sódio.

PALAVRAS-CHAVE: óleos vegetais; saponificação; microflotação; apatita.

ABSTRACT

Some researches indicate be technically possible to use salts of fatty acids, obtained from alkaline hydrolysis (saponification) of vegetable oils, as collectors reagents in ore flotation. However, making it uneconomical for industrial use of these oils is the need to solubilize them in water through the saponification reaction, which is performed at high temperature and under high reaction time. For this reason, this work is being proposed in order to evaluate the influence of time of saponification of oils obtained from Brazil nuts (*Bertholletia excelsa*), Buriti pulp (*Mauritia flexuosa*) and Inajá seed (*Attalea maripa*), in the flotability of the mineral apatite. The fatty acid composition of vegetable oils has been obtained by gas chromatography and alkaline hydrolysis reaction (saponification) was conducted using an alcoholic solution of sodium hydroxide at different times (minutes): 0; 7,5; 15; 30; 90. The efficiency of the collector reagent obtained (fatty acid salt) in each saponification time was evaluated from tests microflotation in Hallimond tube, using pure apatite, with the use of extensor of height to prevent excessive entrainment. The results of the apatite flotability obtained by vegetable oils saponified were compared with those obtained with sodium oleate.

KEYWORDS: oils; vegetables; saponification; microflotation; apatite.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, a atividade mineral foi se consolidando como um dos setores responsáveis pelo desenvolvimento econômico dos diversos países ao redor do mundo. Utilizando-se dos recursos minerais, a mineração forneceu os insumos necessários para o crescimento e fortalecimento do setor industrial, possibilitando o surgimento de novos produtos e tecnologias. Garantindo assim, a consolidação de uma sociedade cada vez mais moderna.

Apesar de sua significativa relevância, a atividade mineral vem sendo vista de forma negativa no cenário mundial quando o assunto é preservação ambiental, sendo na maioria das vezes apontada como principal responsável por danos ao meio ambiente.

No século XXI, se faz necessário que a mineração se comprometa cada vez mais com a integridade ambiental, buscando desenvolver métodos que não garantam apenas maior lucro para seus investidores, mas sim criando novas perspectivas socioeconômicas, garantindo assim uma maior sustentabilidade.

No que diz respeito a essa preocupação ambiental, a Floresta Amazônica deixa de ser vista como “vítima” do processo mineral, passando a ser encarada como “parceira” na tentativa de reduzir os impactos ambientais provocados pela extração de recursos minerais de fontes não renováveis.

Dentre as suas diversas riquezas, a Amazônia dispõe de uma flora rica, cujas características são condicionantes para a utilização das mesmas como reagentes na flotação de minérios. Mas que ainda não são utilizadas em grande escala pela indústria. Estas espécies são oriundas de fontes renováveis, o que contribuiria para a redução de danos ambientais, garantindo também um maior desenvolvimento socioeconômico para as comunidades amazônicas produtoras de óleos vegetais provenientes destas espécies.

Algumas pesquisas mostram que é tecnicamente possível a utilização de sais de ácidos graxos, obtidos a partir de hidrólise alcalina (saponificação) de óleos vegetais, como reagentes coletores em flotação de minérios. No entanto, o que torna economicamente inviável a utilização industrial desses óleos é a necessidade de torná-los solúveis em água através da reação de saponificação, a qual é feita em alta temperatura e tempo elevado de reação.

Portanto, este trabalho tem como objetivo principal avaliar influência do tempo de saponificação dos óleos da Amazônia e a sua eficiência na flotabilidade do mineral apatita.

2. METODOLOGIA

2.1. Espécies Vegetais

Foram avaliados três óleos vegetais da região amazônica. Os óleos foram extraídos da polpa de buriti (*Mauritia flexuosa*), da polpa de inajá (*Attalea maripa*) e da castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa*).

A composição em ácidos graxos das espécies amazônicas foi determinada através de cromatografia gasosa (CG). As análises cromatográficas foram feitas no laboratório de cromatografia do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. O índice de acidez foi determinado de acordo com o método proposto pelo Instituto Adolf Lutz.

2.2. Cromatografia das Espécies Vegetais

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás Varian CP-3380 equipado com detector por ionização de chamas. Utilizou-se uma coluna DB-wax (J%W Scientif) 30m X 0,25mm com gradiente de temperatura: 120°C, 1min, 7°C/min até 240°C; injetor (split de 1/100) e detector a 260°C. Hidrogênio como gás de arraste (2mL/min) e volume de injeção de 1µL. A identificação dos picos foi feita por comparação com padrões de ácidos graxos metilados SUPELCO37.

2.3. Hidrólise das Espécies Vegetais

As espécies vegetais foram hidrolisadas (saponificadas) à quente (aproximadamente 75°C) usando chapa aquecedora e refluxo. Adicionou-se 2g da espécie vegetal e 100 mL de solução alcoólica de NaOH 1% (m/v), foram colocadas em um balão e saponificadas durante diferentes tempos (minutos): 7,5; 15; 30; 90. Posteriormente, foi realizada a hidrólise alcalina sem aquecimento dos óleos vegetais, utilizando agitador magnético. O procedimento consistiu na adição de 2g da espécie vegetal em um béquer, 10mL de água destilada e 1,7mL de solução de NaOH 10% (m/v). Através da espectrometria por infravermelho foi verificada a extensão das reações de hidrólise.

2.4. Amostra de Apatita

2.4.1. Difração de raios-X

A análise mineralógica da apatita foi realizada em difratômetro de raios-X marca Philips (Panalytical), com tubo de cobre e monocromador de cristal de grafita curvo, sistema X'Pert-APD, controlador PW 3710/31, gerador PW 1830/40 e goniômetro PW 3020/00. Foi utilizado o método do pó e a varredura 2θ variou de 4,05 a 89,91° com espaçamento de 0,06°. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD (International Center for Diffraction Data).

2.4.2. Fluorescência de raios-X

A caracterização química apatita foi realizada no equipamento S2 Ranger da Bruker. O S2 Ranger é um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF) compacto, que utiliza tubo de raios-X de 50W de potência e ânodo de paládio (Pd). A amostra foi analisada utilizando o método de análise semiquantitativa EQUA_OXIDES. O método utilizado é pré-calibrado de fábrica (standardless) para varredura de Na a U. O intuito dessas análises foi verificar a pureza do mineral (apatita) para os testes de flotabilidade.

2.5. Microflotação em Tubo de Hallimond

Os ensaios de microflotação em duplicata foram efetuados em tubo de Hallimond modificado, com utilização de extensor da altura para evitar arraste hidrodinâmico excessivo. Foram realizados testes preliminares para definir as condições dos ensaios, como vazão de ar, agitação, tempo de condicionamento e de flotação, massa e granulometria do mineral e concentração de coletor. Utilizou-se o pH de, aproximadamente, 6,0 (pH natural da solução coletora); a vazão de gás (ar) foi de 40 cm³/L; os tempos de condicionamento e flotação foram de 4 e 1 minuto, respectivamente. A massa do mineral foi de 1 g e a granulometria estava entre 300 e 106 µm. Variou-se a concentração de coletor em: 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0 mg/L. A flotabilidade (em %) foi determinada a partir da relação entre a massa flotada e a massa total da amostra, descontando o arraste (se houvesse), de acordo com a equação 1.

$$\text{Flotabilidade} = \left[\frac{(M_{\text{flotada}})}{(M_{\text{total}})} \times 100 \right] - \text{arraste}^* \quad (1)$$

Onde arraste*: teste realizado utilizando o mineral apatita com água destilada, com 4 minutos de condicionamento por 1 minuto de flotação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Composição das Espécies Vegetais

A composição em ácidos graxos de cada espécie vegetal, determinada através de cromatografia gasosa, está mostrada na Tabela I.

Tabela I. Composição em ácidos graxos das espécies vegetais.

Espécies Vegetais	Ácidos						
	Láurico	Mirístico	Palmítico	Estearico	Oleico	Linoleico	Linolênico
Buriti			17,44	2,17	70,55	7,03	1,08
Inajá	4,46	8,26	21,27	3,19	49,90	9,40	1,44
Castanha-do-pará			18,13	13,17	47,02	15,20	

De acordo com a Tabela I, as espécies estudadas apresentam altos teores de ácido oleico, com destaque para o óleo extraído da polpa do buriti com 70,55% de ácido em sua composição seguido pelo óleo de inajá com 50% desse ácido em sua molécula. A castanha-do-pará apresentou a maior quantidade de ácido linoleico, com um teor de 15,20 % deste ácido.

3.2. Mineral Apatita

Na Figura 1 são apresentados os resultados obtidos por difração de raios-X (DRX) para as amostras de apatita.

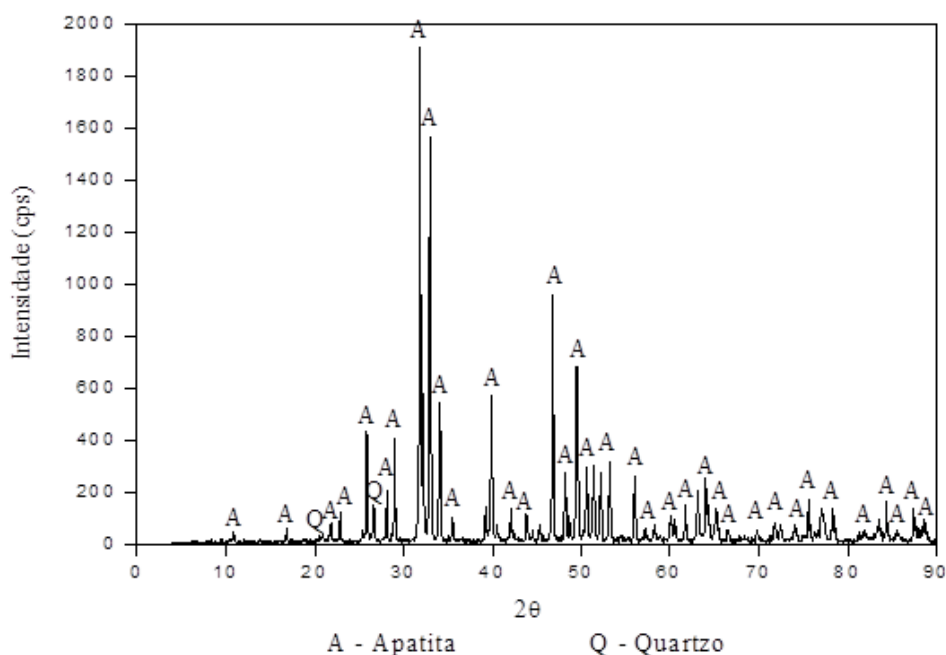


Figura 1. Difratogramas das amostras de apatita.

Pela Figura 1, conclui-se que a apatita usada é praticamente pura, com pequena quantidade do mineral quartzo. Este resultado é confirmado pelos resultados obtidos através da fluorescência de raios-X, mostrados na Tabela II.

Tabela II. Resultados obtidos por fluorescência de raios-X.

	CaO	CO ₂	P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	PbO	SrO	Fe ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Cl	Th
Apatita	58,16	-	26,14	5,90	5,75	3,09	0,03	0,02	0,04	0,10	0,02	0,55	0,19

¹Valor estimado pelo software

De acordo com os resultados apresentados na Figura 1 e na Tabela II, o mineral apatita usado neste estudo apresenta pureza aceitável para a realização dos ensaios de flotabilidade propostos.

3.3. Índice de Acidez

O resultado do índice de acidez (em %) das espécies vegetais determinado por titulação está representado na Tabela III.

Tabela III. Dados do índice de acidez das espécies amazônicas.

Espécies Vegetais	Índice de Acidez	Ácido Oleico	Ácido Láurico	Ácido Palmítico
Castanha-do-pará	14,743	7,2735	5,1509	6,6092
Inajá	12,5626	6,3128	4,4706	5,7363
Buriti	16,1129	8,0969	5,7341	7,3574

Fazendo uma análise dos resultados da Tabela III, pode-se verificar que todas as espécies vegetais utilizadas neste trabalho possuem um alto índice de acidez. Isto significa que os óleos vegetais possuem uma quantidade significativa de ácidos graxos livres antes mesmo da reação de saponificação acontecer.

3.4. Flotabilidade da Apatita

Os resultados das microflotações em tubo de Hallimond, utilizando óleo do buriti, castanha-do-pará, inajá e oleato de sódio estão mostrados na Figura 2, 3, 4 e 5, respectivamente.

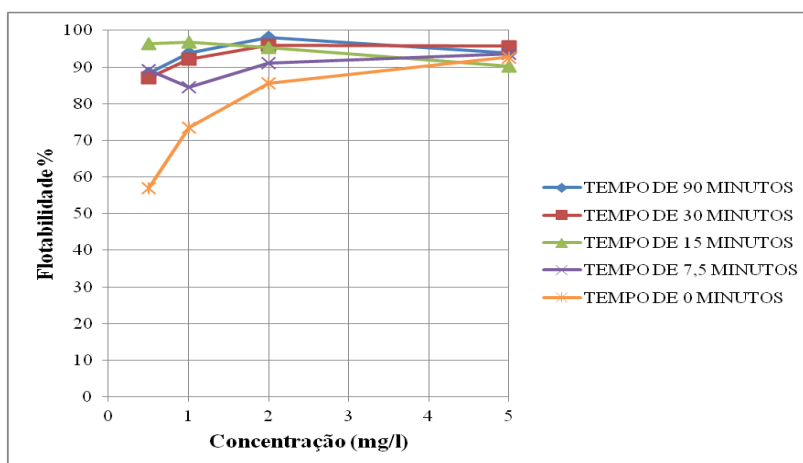


Figura 2. Flotabilidade da apatita utilizando óleo do Buriti.

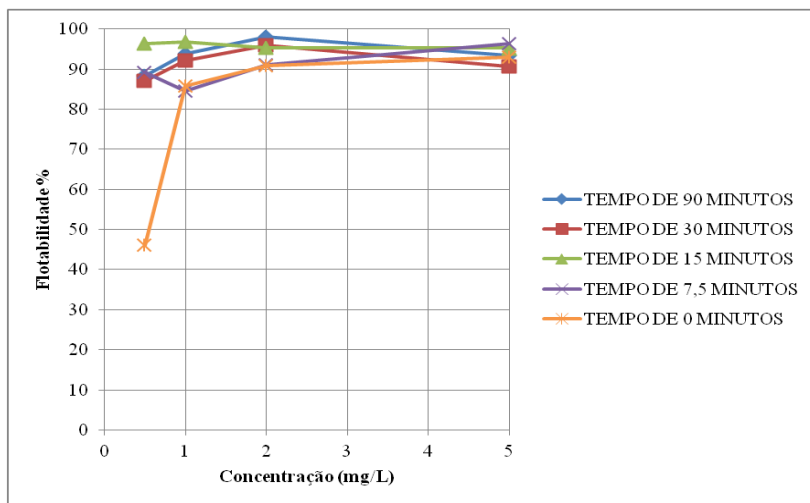


Figura 3. Flotabilidade da apatita utilizando óleo da castanha-do-pará.

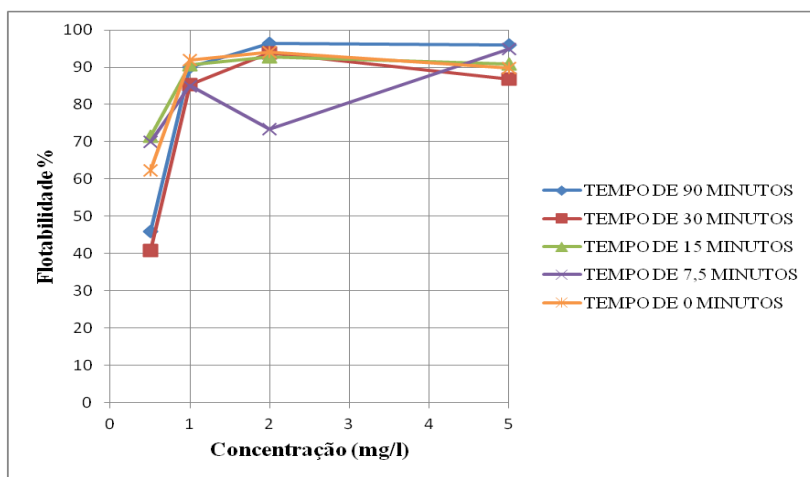


Figura 4. Flotabilidade da apatita utilizando óleo do inajá.

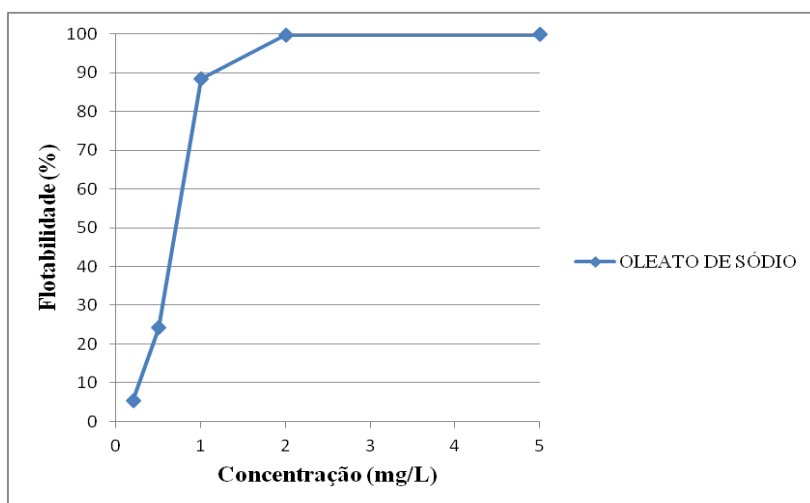


Figura 5. Flotabilidade da apatita utilizando oleato de sódio.

De acordo com os resultados obtidos (Tabela III e Figuras 2, 3 e 4), verifica-se que não houve diferença significativa no desempenho dos coletores com a variação do tempo de hidrólise alcalina (saponificação). Para a concentração de 1,0mg/L, por exemplo, a flotabilidade do mineral apatita foi

praticamente a mesma (levando em consideração erros experimentais) em todos os tempos. Isso pode ser atribuído ao elevado índice de acidez inicial dos óleos amazônicos (Tabela III), que foi de 14,743mgNaOH/g (castanha-do-pará), 12,5626mgNaOH/g (inajá) e 16,1129mgNaOH/g (buriti) da amostra. Esse valor evidencia que parcela significativa dos ácidos graxos presentes no óleo antes da reação ocorrer, já se encontravam livres e foram neutralizados pelo NaOH, produzindo os sais de ácidos graxos (sabões) que atuam efetivamente como coletor do mineral. A outra parcela se encontrava esterificado ao glicerol.

Fazendo uma análise comparativa com a flotabilidade da apatita utilizando oleato de sódio (Figura 4) frente aos óleos vegetais, pode-se concluir que a eficiência dos óleos amazônicos se aproxima do oleato de sódio. De acordo com Oliveira (2005), óleo não precisa estar 100% hidrolisado para ter a eficiência na coleta de partículas. Esses resultados, a princípio, sugerem que não há necessidade de um tempo maior que 7,5 minutos de reação, a uma temperatura de 75°C, e de uma concentração maior que 1,0mg/L para se ter um bom desempenho do reagente coletor.

4. CONCLUSÕES

Não houve diferença significativa no desempenho dos coletores com a variação do tempo de hidrólise alcalina (saponificação).

Parcela significativa dos ácidos graxos presentes no óleo antes da reação ocorrer, já se encontravam livres e foram neutralizados pelo NaOH.

Não há necessidade de um tempo maior que 7,5 minutos de reação, a uma temperatura de 75°C, e de uma concentração maior que 1,0mg/L para se ter um bom desempenho do reagente coletor.

A eficiência dos óleos amazônicos se aproxima do oleato de sódio.

5. REFERÊNCIAS

OLIVEIRA, J. A., LUZ, J. A. M., FERREIRA, E. E. Grau de Saponificação de Óleos Vegetais na Flotação Seletiva de Apatita de Minério Carbonatítico. *Revista Escola de Minas, Ouro Preto*, v. 59, p. 385-390, 2005.

GUIMARÃES, G. C., ARAUJO, A. C., PERES, A. E. C. Reagents in igneous phosphate ores flotation. *Minerals Engineering*, v. 18, p. 199-204, 2005.

